

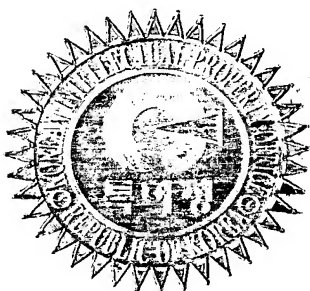
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2001-0049386
Application Number

출원년월일 : 2001년 08월 16일
Date of Application

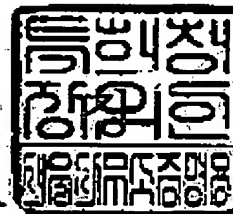
출원인 : 한국과학기술원 외 1명
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology, et al.



2006년 10월 04일

특허청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage (www.kipo.go.kr). But please notice that the

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2001.08.16
【국제특허분류】	C09K
【발명의 국문명칭】	신규한 플루오렌계 발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자
【발명의 영문명칭】	Novel Light-emitting Fluorene-based Copolymers, EL Devices Comprising Said Copolymers, and Synthetic Method thereof
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【출원인】	
【명칭】	일진다이아몬드 주식회사
【출원인코드】	1-1999-011673-7
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	1999-026611-1
【포괄위임등록번호】	2001-044405-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조남성
【성명의 영문표기】	CH0,Nam Sung
【주민등록번호】	740420-1235512

【우편번호】 411-320
【주소】 경기도 고양시 일산구 탄현동 171 10/2
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 황도훈
【성명의 영문표기】 HWANG,Do Hoon
【주민등록번호】 680310-1094811
【우편번호】 730-766
【주소】 경상북도 구미시 상모동 우방신세계타운 204동 1802호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 심홍구
【성명의 영문표기】 SHIM,Hong Ku
【주민등록번호】 460315-1405510
【우편번호】 305-755
【주소】 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 132동 1302호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 김종철
【성명의 영문표기】 KIM,Jong Chul
【주민등록번호】 611029-1030018
【우편번호】 305-805
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 153 럭키하나아파트 101동 1402호
【국적】 KR
【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

황이남 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 5 면 5,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 10 항 429,000 원

【합계】 463,000 원

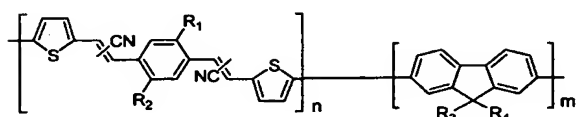
【첨부서류】 1.요약서 명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 청색 발광파장 영역을 적색까지 변화시킬 수 있는 발광 고분자로
서, 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 플루오렌 반복단위로부터
발생한 청색 발광이 고분자 내에 존재하는 적색 공단량체로 에너지가 전이되어
적색의 발광까지 얻도록 하는 하기 화학식 1로 표시되는 신규 발광 고분자 및 이를
이용한 전기 발광 소자를 개시한다.

【화학식 1】



【대표도】

도 1

【색인어】

플루오렌, 발광 고분자

【명세서】

【발명의 명칭】

신규한 플루오렌계 발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자{Novel Light-emitting Fluorene-based Copolymers, EL Devices Comprising Said Copolymers, and Synthetic Method thereof}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 전기발광소자의 단면도
- <2> 도 2는 본 발명에 의한 발광 고분자들의 UV 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프
- <3> 도 3은 본 발명에 의한 발광 고분자들의 PL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프
- <4> 도 4는 본 발명에 의한 발광 고분자들의 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프
- <5> 도 5는 본 발명에 의한 발광 고분자들을 이용한 발광소자의 전압-전류 특성을 도시한 그래프
- <6> 도 6은 본 발명에 의한 발광 고분자들을 이용한 발광소자의 전압-발광 세기 특성을 도시한 그래프

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 청색 발광과장 영역을 적색영역으로까지 변화시킬 수 있는 발광 고분자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 플루오렌 반복단위로부터 발생한 청색 발광이 고분자 내에 존재하는 적색 공단량체로 에너지가 전이되어 적색의 발광까지 얻도록 하는 신규 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

<8> 현재 고분자 전기 발광 소자에서 발광 재료로 사용되는 폴리플루오렌계 공액 고분자는 폴리(9,9-디헥실플루오렌)이 청색 발광 고분자로 보고된 이후 많은 연구들이 진행되고 있다. 상기 플루오렌계 공액 고분자들은 높은 효율의 광발광(PL) 그리고 전기 발광(EL) 특성, 탁월한 열적 안정성, 그리고 여러 유기용매에 대한 우수한 용해도 등으로 인해 큰 주목을 받고 있어 플루오렌계 고분자를 기본으로 다양한 색을 구현하려는 몇몇 노력들도 있어 왔다.

<9> 플루오렌 공액 고분자에서 색을 전환시키는 방법으로는 녹색이나 적색을 내는 물질을 플루오렌 고분자에 도핑하는 방법과, 낮은 밴드 갭을 갖는 공단량체를 공중합시키는 방법이 있다. 후자의 경우로 다우 케미칼의 인바세카란이 황색과 녹색을 발광하도록 플루오렌 주사슬에 5,5-디브로모-2,2-비티오펜과 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아졸을 공중합시킨 예가 보고 되었으며, 여기에 아이비엠의 리는 3,9(10)-디브로모페릴렌, 4,4-디브로모-알파-시아노스틸벤, 그리고 1,4-비스(2-(4-브로모페닐)-1-시아노비닐)-2-(2-에틸헥실)-5-메톡시벤젠을 플루오렌과 공중합한 결과도 보고되었다. 상기 보고된 고분자들은 적은 양으로도 플루오렌 고분자의 청색 발광을 충분히 황색이나 녹색까지도 전환시키고 있으나 아직 플루오렌

계 공액 고분자를 이용한 전기발광 소자에서 적색영역으로까지 확대한 예는 보고되고 있지 않은 실정이다.

<10> 이에 본 발명자들은 기존에 낮은 밴드 갭을 갖도록 하는 여러 작용기들로부터 공단량체를 제조하고 이를 플루오렌 주사슬에 공중합을 통해 도입하여 기존의 플루오렌계 공액 고분자가 갖는 청색의 발광을 적색까지 전환하는 발광 고분자를 제공하고자 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 따라서, 본 발명은 높은 광발광 및 전기발광을 보이는 플루오렌 공액 고분자에 낮은 밴드 갭을 갖는 다양한 공단량체를 도입시킴으로써 플루오렌 호모폴리머의 청색 발광에서 적색 발광까지 가능한 신규한 발광 고분자를 제공함에 그 목적이 있다.

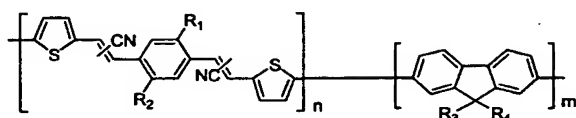
<12> 또한 본 발명은 상기의 발광 고분자를 발광층으로 포함하는 전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성】

<13> 상기 본 발명의 목적은, 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자에 의하여 달성된다. 본 발명의 고분자는 티오펜 골격과 아릴렌 골격이 서로 에틸렌 다리로 연결되고 여기에 니트릴 작용기가 도입된 공단량체와 플루오렌 골격을 단일 결합으로

연결시켜 완전히 공액화된 구조를 갖는다.

<14> [화학식 1]



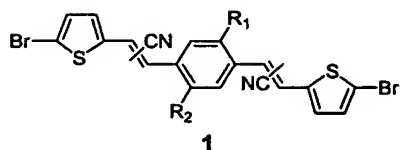
<15>

<16> 여기에서 R_1 과 R_2 는 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기이고, R_3 와 R_4 는 알킬기이다. 상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 바람직하기로는 C_1 내지 C_{22} 의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다.

<17> 또한 화학식 1에서 n , m 의 비는 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만 바람직하기로는 n/m 은 17.5/82.5~1.4/98.6의 범위에서 보다 우수한 효과를 발휘할 수 있다.

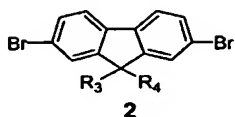
<18> 본 발명의 발광 고분자는 하기의 화학식 2의 단량체(1)와 화학식 3의 단량체(2)를 니켈(0)촉매를 이용하여 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

【화학식 2】



<19>

【화학식 3】



<20>

<21>

본 발명의 발광 고분자는 단량체 1과 2로 이루어져 완전히 공액화된 구조를 갖는다. 여기에서 플루오렌 골격은 우수한 발광효율을 발휘할 수 있으며 화학식 1의 고분자 골격은 플루오렌 골격에서 전이된 에너지를 받아 공단량체 1의 첨가비에 따라 청색에서 적색까지 발광하게 된다. 상기의 발광 과정은 에너지 밴드 갭이 높은 플루오렌 골격에서 상대적으로 낮은 밴드 갭을 갖는 공단량체 1의 골격으로 에너지가 이동하여 수행되어진다. 따라서 본 발명의 고분자들은 기존의 청색 발광 고분자를 공단량체 1의 첨가비를 조절함으로써 적색 발광 플루오렌계 고분자를 구현할 수 있게 한다.

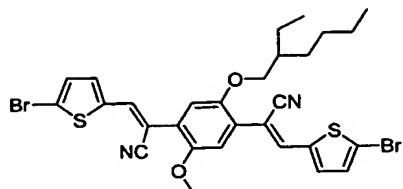
<22>

이하 본 발명의 발광고분자를 제조하는 방법을 설명한다.

<23>

설명의 편의를 위해 공단량체인 화학식 2의 구체적인 예로서 알콕시기가 치환된 하기 화학식 4의 단량체를 예를 들고자 하나 이는 본 발명의 내용을 설명하기 위해 필요에 따라 선택된 것으로 본 발명의 내용을 상기 화합물에 한정하고자 하는 취지가 아님을 주의해야 한다.

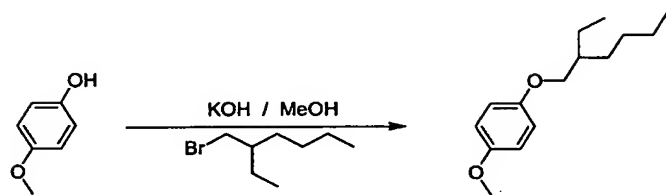
【화학식 4】



<24>

<25> 디알콕시기가 치환된 구체적인 예로서 화학식 4(R₁이 메톡시기 그리고 R₂가 2-에틸헥실옥시기인 경우)의 제조방법은 다음과 같다.

【반응식 1】



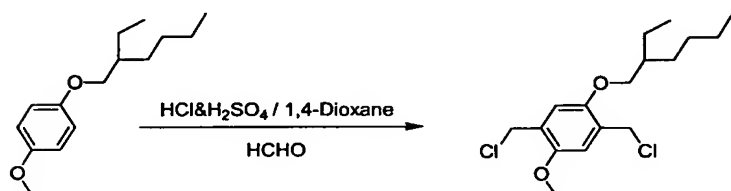
<26>

<27> 먼저 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 4-메톡시페놀로부터 염기인 포타시움 하이드록사이드를 이용, 2-에틸헥실 브로마이드와 반응시켜 알킬레이션 반응을 시킨다.

<28>

다음으로 하기 반응식 2에서와 같이, 상기 반응식 1에서 제조된 (2-에틸헥실옥시)-4-메톡시벤젠을 포름알데히드 용액과 염산/황산을 이용하는 클로로메틸레이션 반응을 수행하여 1,4-비스(클로로메틸)-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠을 제조한다.

【반응식 2】

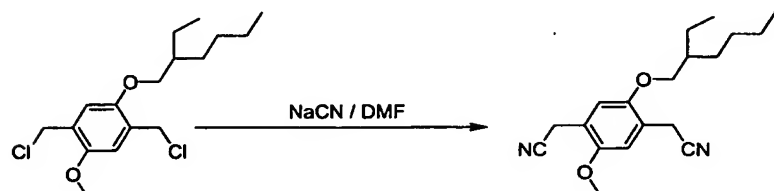


<29>

<30>

다음으로 하기 반응식 3에서와 같이, 상기 반응식 2에서 제조된 1,4-비스(클로로메틸)-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠을 소듐 시아나이드를 반응시켜 1,4-비스(시아노메틸)-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠을 얻는다.

【반응식 3】

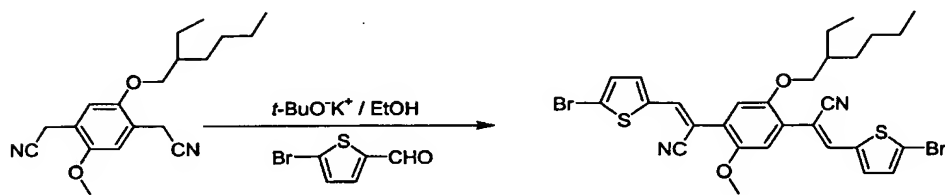


<31>

<32>

다음으로 하기 반응식 4에서와 같이, 상기 반응식 3에서 제조된 1,4-비스(시아노메틸)-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠과 5-브로모티오펜-2-카브알데히드를 너브나겔(Knoevenagel) 반응을 이용, 2,5-비스-{2-(4-브로모티에닐)-1-시아노비닐}-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠을 제조한다.

【반응식 4】

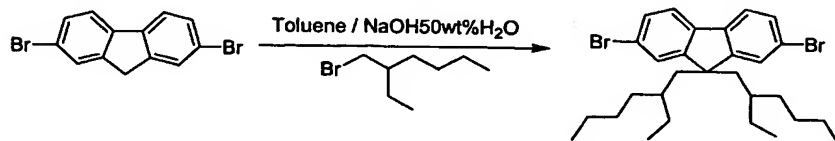


<33>

<34>

플루오렌의 단량체는 하기 반응식 5에서와 같이 2,7-디브로모플루오렌과 2-에틸헥실 브로마이드를 톨루엔과 소듐 하이드록사이드 50wt%의 증류수에서 테트라부틸암모늄 브로마이드를 상전이 촉매(Phase transfer catalyst)로서 소량 넣고 80℃에서 반응시켜 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌을 제조한다.

【반응식 5】



<35>

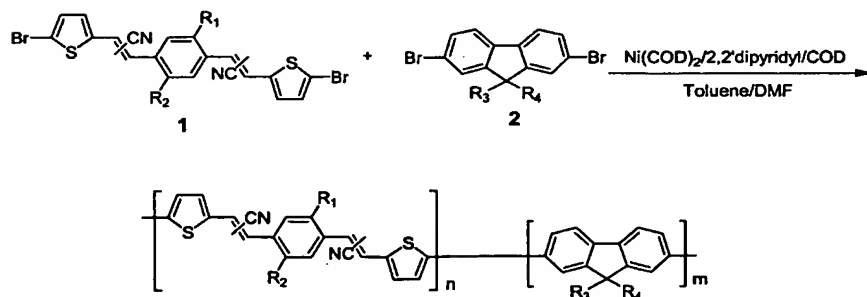
<36>

상기에서는 본 발명의 발광 고분자를 제조하는데 사용되는 한 단량체(1)로서 화학식 2의 구체적인 화합물의 제조방법을 예시하였으나, 본 발명의 단량체에 해당하는 다른 화합물들은 상기와 같은 방법으로 또는 유사한 방법으로 제조할 수 있다는 것은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

<37>

본 발명의 발광 고분자를 제조하는데는 화학식 2로 나타낸 단량체(1)와 화학식 3으로 나타낸 단량체(2)를 니켈(0) 촉매를 이용하여 하기의 반응식 6과 같이 고분자를 제조한다. 하기에서 R_1 과 R_2 는 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기이고, R_3 와 R_4 는 알킬기이다.

【반응식 6】

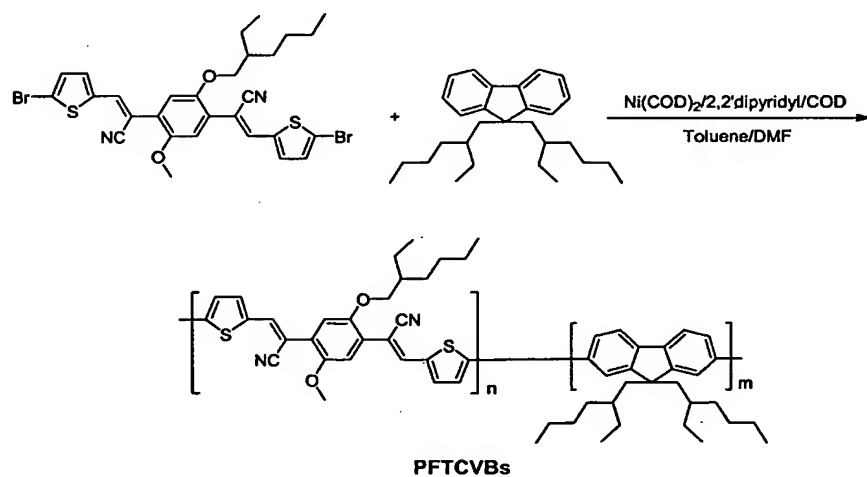


<38>

<39>

보다 구체적으로, 하기의 반응식 7과 같이, R_1 이 에틸헥실옥시기와 R_2 가 메톡시기를 치환체로 가지는 단량체(화학식 4)와 R_3 와 R_4 가 에틸헥실기인 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌을 니켈(0) 촉매를 이용하여 본 발명의 발광 고분자인 폴리(9,9-비스(2'-에틸헥실)플루오렌-2,7-다일-코-2,5-비스(2-티에닐-1-시아노비닐)-1-(2'-에틸헥실옥시)-4-메톡시벤젠-5",5"다일}(이하 PFTCVB)를 얻을 수 있다.

【반응식 7】



<40>

<41>

상기 과정을 통해 제조된 본 발명의 발광 고분자는 플루오렌 단위와 낮은 밴

드갭을 갖는 단위가 불규칙적으로 반복되는 구조를 가짐을 볼 수 있다.

<42> 상기 발광 고분자에서 낮은 밴드 갭을 갖는 단위가 주사슬에 많이 포함되면 될수록 기존의 청색 발광의 플루오렌 고분자의 색이 적색까지 이동하게 된다. 이는 에너지가 공액화된 주사슬을 이동하면서 낮은 에너지 밴드 갭을 갖는 단위에서 발광을 하게 되는 것이다.

<43> 다음으로, 도 1은 상기와 같이 제조된 본 발명의 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기발광소자의 실시예이다.

<44> 본 발명의 전기 발광소자는 소정의 기판(1) 상부에 반투명 전극(2), 정공수송층(3), 고분자 발광층(4), 전자 수송층(5) 및 금속 전극(6)을 순차적으로 적층하여 형성한 구조를 포함한다. 또한 본 발명의 전기발광 소자는 간단하게 기판(1) 상부에 반투명전극(2), 고분자 발광층(4) 및 금속 전극(6)으로 구성되는 단일층 전기 발광 소자로 형성될 수도 있다. 그리고 고분자 발광층(4)으로는 상기와 같이 제조된 발광 고분자를 사용한다. 이때, 고분자 발광층은 상기 발광 고분자만을 사용하여 형성할 수도 있고, PVK(폴리비닐카바졸)와 같은 전자 또는 정공 수송 고분자를 블렌딩하여 형성할 수도 있다.

<45> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 다음의 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리 범위를

이들에 한정하고자 하는 것은 아니다.

<46> <실시예 1> 4-(2-에틸헥실옥시)-1-벤젠의 제조

<47> 20.0 g의 4-메톡시페놀 (0.016mol)과 12.8g의 KOH (1.2eq)를 메탄올에 녹인 후 41mL의 2-에틸헥실 브로마이드 (1.3eq)를 넣은 다음 80℃에서 12시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 메틸렌 클로라이드로 추출한 다음 감압증류에 의해 상기 중간체를 수득하였다[30.0g (79 %)].

<48> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 6.8 (s, 4H), 3.8 (d, 2H), 3.7 (s, 3H), 1.6 - 1.2

(m, 9H), 0.9 (m, 6H). 원소분석. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 에 대한 이론치: C, 76.22; H, 10.26. 측정치: C, 75.11; H, 10.23.

<49> <실시예 2> 1,4-비스(클로로메틸)-5-(2-에틸헥실옥시)-2-메톡시벤젠의 제조

<50> 30.0g(0.13mol)의 상기 실시예 1에서 수득한 반응 중간체와 과량의 HCl 및 HCHO를 1,4-디옥산(dioxane)에 녹인 후 90℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 중간에 황산을 2-3mL씩 3-4회 가하였다. 반응이 끝나면 메틸렌 클로라이드로 추출하여 헥산에서 결정을 얻어 여과한 후 30.0g(71%)의 화합물을 얻었다.

<51> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 6.8 (d, 2H), 4.5 (s, 4H), 3.8 (d, 2H), 3.7 (s, 3H),

1.6-1.3 (m, 9H), 0.9 (m, 6H). 원소분석. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Cl}_2$ 에 대한 이론치: C, 61.26; H,

7.88. 측정치: C, 60.89; H, 7.57.

<52> <실시예 3> 1,4-비스(시아노메틸)-5-(2-에틸헥실옥시)-2-메톡시벤젠의 제조

<53> 10.0g (0.03mol)의 상기 실시예 2에서 수득한 반응 중간체를 *N,N*-디메틸포름아마이드(DMF)에 녹이고 4.4g (3eq)의 소듐 시아나이드를 넣고 45℃에서 72시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 메틸렌 클로라이드로 추출한 후 결정을 헥산에서 재결정으로 5.7g(60%)을 얻었다.

<54> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 6.90 (d, 2H), 3.85 (d, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.68

(s, 4H), 1.72 (m, 1H), 1.55-1.29 (m, 8H), 0.91(q, 6H). 원소분석: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ 에 대한

이론치; C, 72.58; H, 8.33; N, 8.91. 측정치; C, 72.52; H, 8.11; N, 8.67.

<55> <실시예 4> 2,5-비스-{2-(4 -브로모티에닐)-1-시아노비닐}-2-(2 -에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠의 제조

<56> 10g (0.032mol)의 상기 실시예 3에서 수득한 1,4-비스(시아노메틸)-5-(2-에틸헥실옥시)-2-메톡시벤젠과 18.5g의 5-브로모티오펜-2-카브알데히드 및 촉매량의 포타시움 *t*-부톡사이드를 100mL의 메탄올에 넣고 상온에서 48시간 반응시켰다. 반응 후 생성되는 노란색 고체를 여과하고 건조하였다. 메탄올에서 여러 번 씻어 정제한 후 필터하고 건조하여 62 %(13.1g)의 수율로 원하는 단량체를 수득하였다.

<57> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 7.95(s, 1H), 7.79(s, 1H), 7.31(d, 1H), 7.28(d, 1H), 7.10

(s, 2H), 7.08(s, 1H), 7.06(s, 1H) 3.82(d, 2H), 3.76(s, 3H), 3.68(s, 4H),

1.70-0.86(m, 15H). 원소분석: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 에 대한 이론치; C, 52.74; H, 4.27; N,

4.24; S, 9.71. 측정치; C, 52.72; H, 4.10; N, 4.53; S, 9.84.

<58> <실시예 5> 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌의 제조

<59> 10g (0.03mol)의 2,7-디브로모플루오렌 17.3g (3eq)의 2-에틸헥실브로마이드를 100mL의 톨루엔과 50 wt% 소듐 하드록사이드 수용액 100mL에 넣고 60°C에서 48시간 반응시켰다. 반응 후 생성물을 염화메틸렌과 물로 추출하고 유기층을 분리하여 황산 마그네슘으로 남아있는 물을 제거하였다. 회전 증류기로 용매를 제거한 후 컬럼 크래마토그래피를 이용하여 생성물에 존재하는 색을 제거하였다. 얻어진 화합물을 농축시키고 에탄올을 부어 냉장고에 보관하여 62%의(10.3 g) 수율로 흰색의 고체 생성물을 얻었다.

<60> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 7.51(s, 2H), 7.46(d, 2H), 7.41(s, 2H), 1.92(d, 4H),

1.1-0.3(m, 30H). 원소분석: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ 에 대한 이론치; C, 63.51; H, 7.35. 측정치;

C, 61.01 H, 7.19.

<61> <실시예 6> 발광 고분자의 제조

<62> 단량체 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌과 2,5-비스-{2-(4-브로모티에닐)-1-시아노비닐}-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠을 총 0.0018mol이 되도록 하며, 단량체 2,5-비스-{2-(4-브로모티에닐)-1-시아노비닐}-2-(2-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠의 첨가비를 달리하여 실시하였다. 반응은 슈링크 관(Shrenk tube)에서 이루어지며, 촉매인 Ni(시클로옥타디엔)₂과 2,2-디피리딜을 무수 *N,N*-디메틸포름아마이드(DMF) 5mL에 녹인 후 소량의 시클로옥타디엔을 첨가한 후 단량체들을 무수 톨루엔 5 mL에 녹여 3일간 반응시킨 다음 엔드캡핑을 위해 소량의 9-브로모안트라센을 무수 톨루엔에 녹여 넣고 24시간 후 메탄올/아세톤/염산 혼합용액을 이용하여 고분자를 얻었다. 재침전과 속슬렛(Soxhlet) 추출기를 통해 고분자들을 정제하였다.

<63> 상기 반응식은 반응식 7에서와 같다.

<64> 제조된 발광 고분자들은 유기용매에 용해될 수 있고, 수평균 분자량이 22,000에서 13,000사이이었으며 분산도는 1.5에서 2.7의 범위를 보였다. 이와 같은 중합 결과는 아래 표 1에서 요약하였다.

<65> <표 1>

공중합체	PFTCVB 1	PFTCVB 3	PFTCVB 5	PFTCVB 15
질량평균분자량	47,000	23,000	33,000	61,000
수평균분자량	20,000	15,000	13,000	22,000
분산도(Mw/Mn)	2.3	1.5	2.5	2.7
수율(%)	72	66	75	61
n 비율(%)	1.4	3.1	7.0	17.5
n 비율은 원소분석을 통해 질소를 기준으로 계산한 값임				

<67> UV와 광발광 측정은 제조된 고분자들을 소량 취하여 클로로포름에 녹여 석영 판에 공지의 스핀코팅법을 이용해 필름을 제조하였다. 필름 상태에서 UV 최대 흡수 파장은 380nm에서 나타나며 장파장 영역의 흡수대가 공단량체(1)의 첨가비가 증가함에 따라 상승함을 보였다(도 2).

<68> 제조된 고분자들은 필름 상태에서 광발광 스펙트럼을 측정하였으며 공단량체(1) 첨가비가 증가함에 따라 적색으로 광발광 λ_{\max} 가 이동하였다. 예로 1%의 공단량체(1)가 첨가되면 λ_{\max} 는 420nm까지 이동하며 단파장, 즉 청색영역의 스펙트럼은 상당히 줄어들고 이는 15%를 첨가했을 때 620nm까지 λ_{\max} 가 이동함을 보이며 청색영역에서는 거의 사라짐을 볼 수 있었다. 이러한 사실은 도 3에서 확인할 수 있다.

<69> 상기 실시예 6에서 제조된 발광 고분자들을 발광층으로 하는 발광 소자를 제조하였다. 즉 유리 기판에 ITO가 100nm 적층된 시판품을 사용하여, ITO층 상에 우선 피뎃(PEDOT/PSS)을 스핀 코팅한 후 100nm의 발광층을 형성하고, 리튬플로라이드(LiF)를 적층한 후 여기에 음극으로 사용되는 Al을 500nm 적층하여 발광소자를 제조하였다. 제조한 발광소자의 전기 발광 스펙트럼은 도 4에, 전압-전류 특성은 도

5에, 전압-발광 세기 특성은 도 6에 나타내었다.

<70> 광 발광 스펙트럼과 유사한 현상이 전기 발광 스펙트럼에서도 나타남을 확인하였다. 즉 공단량체(1)의 첨가비가 증가함에 따라 기존의 플루오렌의 단일 중합체의 청색 발광은 적색 영역으로 이동하며 특히 15%를 첨가하였을 때 λ_{\max} 가 630nm까지 이동하여 적색까지 도달함을 보였다. 이는 높은 밴드 갭의 플루오렌 단위에서 낮은 밴드 갭의 단위로 에너지가 이동된 다음 이 낮은 밴드 갭 단위에서 발광이 이루어짐을 보여준다.

<71> 상기의 스펙트럼 결과들은 아래 표 2에서 나타내었으며 광 발광 양자효율은 플루오렌 단일 중합체의 양자 효율을 1로 했을 때의 상대적인 값으로 표시하였다.

<72> <표 2>

공중합체	$\lambda_{\max}(\text{nm})$			광발광 양자효율 (용액)
	UV흡수	광발광	전기발광	
PBEHF	380	420	419	1
PFTCVB1	380	536	532	0.87
PFTCVB3	380	544	535	0.71
PFTCVB5	380	583	580	0.64
PFTCVB15	380	620	630	0.43

<74> 이상의 설명에서와 같이 본 발명은 특정의 실시예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 본 발명의 기재에 따라 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계

에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

【발명의 효과】

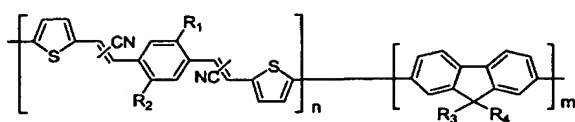
<75> 본 발명은 기존의 플루오렌 단일 중합체에 낮은 밴드 갭의 공단량체를 도입하여 전 색깔 영역을 구현할 수 있는 고분자의 제조 및 동 고분자를 발광층으로 포함하는 전기발광 소자를 제공한다. 본 발명의 발광 고분자는 플루오렌의 주사슬에 공중합체(1)의 비를 조절함으로써 단일 중합체에서는 얻기 힘든 영역의 색, 특히 적색을 발광할 수 있는 특성을 가진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기의 화학식 1으로 표시되는 발광 고분자.

[화학식 1]



상기에서, R_1 과 R_2 는 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기이고, R_3 와 R_4 는 알킬기이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 C_1 내지 C_{22} 의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함함을 특징으로 하는 발광 고분자.

【청구항 3】

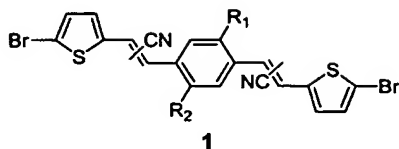
제 1항에 있어서,

상기에서 n/m 은 17.5/82.5~1.4/98.6의 범위를 만족함을 특징으로 하는 발광 고분자.

【청구항 4】

하기의 화학식 2로 표시되는 공단량체.

[화학식 2]



상기에서, R_1 과 R_2 는 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기이다.

【청구항 5】

제 4항에 있어서,

상기 R_1 , R_2 는 C_1 내지 C_{22} 의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함함을 특징으로

하는 공단량체.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 3항에서 선택된 어느 한 항의 발광 고분자로 형성되는 고분자 발광층을 포함하는 전기 발광 소자.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 전기 발광 소자는 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 상기 고분자 발광층, 전자 수송층, 및 금속 전극이 순차적으로 형성된 다층 박막 구조임을 특징

으로 하는 전기 발광 소자.

【청구항 8】

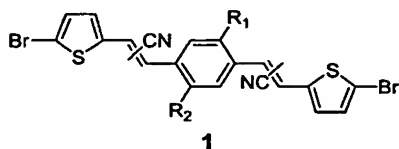
제 6항에 있어서,

상기 고분자 발광층은 상기 고분자와 전자 또는 정공 수송 고분자를 블렌딩하여 형성되는 전기 발광 소자.

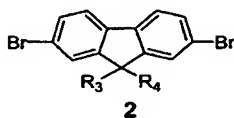
【청구항 9】

하기의 화학식 2로 표시되는 단량체와 화학식 3으로 표시되는 단량체를 니켈(0)촉매하에 공중합하여 제 1항의 상기 화학식 1의 발광고분자를 제조하는 방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기에서, R₁과 R₂는 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기이고, R₃와 R₄는 알킬기이다.

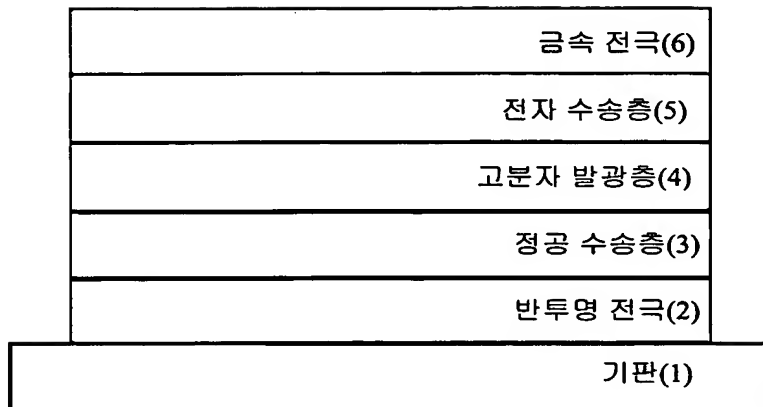
【청구항 10】

제 9항에 있어서,

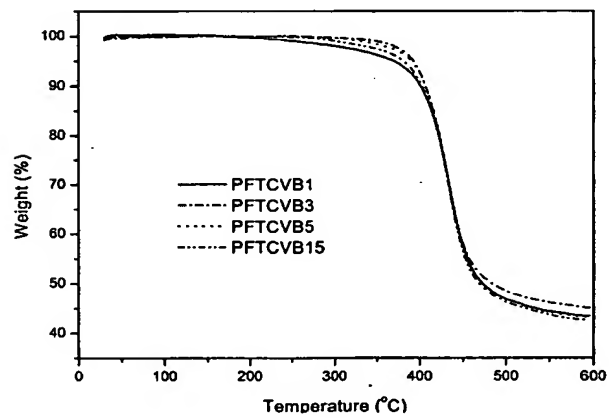
상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 C_1 내지 C_{22} 의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함함을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

【도면】

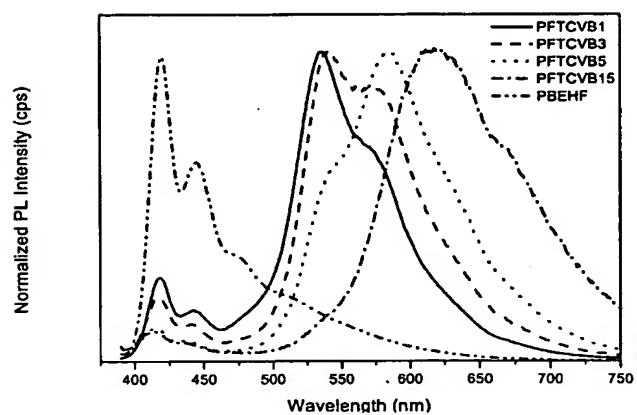
【도 1】



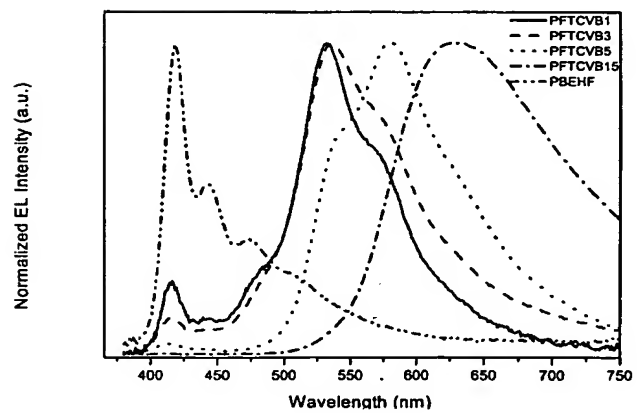
【도 2】



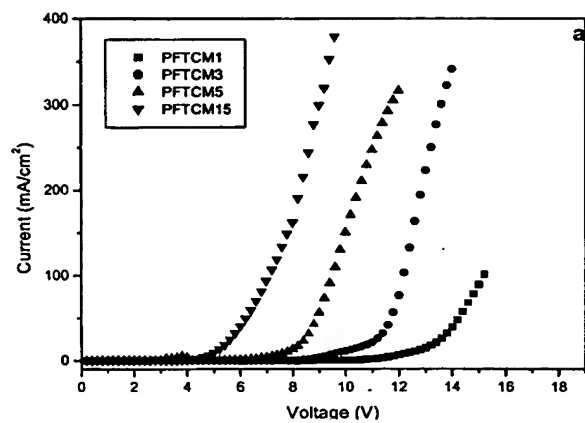
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

